

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009538660

WPI Acc No: 1993-232203/ 199329

XRAM Acc No: C93-103276

**Barium titanate single crystal prepn. - by joining monocrystalline seed  
of barium titanate and polycrystalline barium titanate, heating and  
growing single crystal through solid phase reaction**

Patent Assignee: NGK INSULATORS LTD (NIGA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5155696	A	19930622	JP 91321772	A	19911205	199329 B

Priority Applications (No Type Date): JP 91321772 A 19911205

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5155696	A		4	C30B-029/32	

Abstract (Basic): JP 5155696 A

A (monocrystalline) seed of Ba titanate and polycrystalline Ba titanate are joined and heated. A single crystal of Ba titanate is grown through a solid phase reaction, employing Ba titanate powder obtd. by the titania dispersion procedure as polycrystalline starting material.

ADVANTAGE - A large single crystal of Ba titanate can be grown without the use of Pt crucible, taking reasonable growth time. The specified raw material can monocrystallise almost 100%, giving rise to a calcined density 99% of the theoretical.

In an example, TiO<sub>2</sub> 54.0 g, BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 165.1 g were suspended/dissolved in 12 l of water. About 128 g of oxalic acid was dissolved in 1.8 l of water and the soln. was dripped in the former suspension/soln. under agitation, maintaining pH at 8 with aq. ammonium and temp. at 75 deg.C. The ppte. were sepd., rinsed, dried and then calcined in atmos. for three hours, before used as the starting material for monocrystallisation.

Dwg.0/0

Title Terms: BARIUM; TITANATE; SINGLE; CRYSTAL; PREPARATION; JOIN;  
MONOCRYSTAL; SEED; BARIUM; TITANATE; POLYCRYSTALLINE; BARIUM; TITANATE;  
HEAT; GROW; SINGLE; CRYSTAL; THROUGH; SOLID; PHASE; REACT

Derwent Class: J04; L03

International Patent Class (Main): C30B-029/32

International Patent Class (Additional): C30B-001/10

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): J04-A04; L02-A09

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-155696

(43)公開日 平成5年(1993)6月22日

(51)Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/32	C	7821-4G		
1/10		9151-4G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-321772

(22)出願日 平成3年(1991)12月5日

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72)発明者 浅井 恵美

愛知県名古屋市南区豊田二丁目4番8号

(72)発明者 今枝 美能留

愛知県名古屋市瑞穂区岳見町1丁目34番地

(日本ガイシ岳見寮)

(74)代理人 弁理士 長谷 照一

(54)【発明の名称】 チタン酸バリウムの単結晶の製造方法

(57)【要約】

【目的】大きくて良好な特性のチタン酸バリウムの単結晶を工業的に有利に製造すること。

【構成】チタン酸バリウムの多結晶にチタン酸バリウムの単結晶を種結晶として接合して加熱し、前記多結晶から固相反応により単結晶を育成するチタン酸バリウムの単結晶の製造方法であり、前記多結晶を形成するための多結晶用粉末としてチタニア分散法により生成されたチタン酸バリウムの粉末を採用する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】チタン酸バリウムの多結晶にチタン酸バリウムの単結晶を種結晶として接合して加熱し、前記多結晶から固相反応により単結晶を育成するチタン酸バリウムの単結晶の製造方法であり、前記多結晶を形成するための多結晶用粉末としてチタニア分散法により生成されたチタン酸バリウムの粉末を採用することを特徴とするチタン酸バリウムの単結晶の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はチタン酸バリウムの単結晶の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】チタン酸バリウムの単結晶は光通信、情報処理に使用される非線形光学結晶体であり、高解像度画像処理、実時間ホログラム、レーザ共振器等に応用できる位相共役波発生媒体としての用途に期待できる材料である。ところで、チタン酸バリウムの単結晶として有効な正方晶のチタン酸バリウムにおいては、相図が示すように溶液から直接単結晶化して得ることができないため、従来KF、BaCl<sub>2</sub>を融剤としたフラックス法、TiO<sub>2</sub>リッチの融液を利用したトップシーデッドソリューショングロース法(TSSG法)によってチタン酸バリウムの単結晶を育成しているのが実状である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記した従来のチタン酸バリウムの単結晶の製造方法において、フラックス法を採用する場合にはチタン酸バリウムの単結晶はバタフライ型といわれる小さい単結晶しか得ることができないという問題がある。また、上記したTSSG法を採用する場合には1,450℃以上という高温を必要とし、また白金坩堝を使用するため製造コストが高いとともに、単結晶の育成中での不純物の混入が避けられない。また、当該製造方法においては、原料のロスが多いこと、大きな単結晶が得られないこと、単結晶の育成に時間がかかること等の問題をも含んでいる。従って、本発明の目的は、これらの問題に対処することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、チタン酸バリウムの多結晶にチタン酸バリウムの単結晶を種結晶として接合して加熱し、前記多結晶から固相反応により単結晶を育成するチタン酸バリウムの単結晶の製造方法であり、前記多結晶を形成するための多結晶用粉末としてチタニア分散法により生成されたチタン酸バリウムの粉末を採用することを特徴とするものである。

【0005】本発明で採用する多結晶用粉末はチタニア分散法にて生成されたもので、通常の仮焼、成形および焼成を行って多結晶として使用される。上記したチタニア分散法とは、サブミクロン程度の微細な酸化チタンまたは含水酸化チタンをバリウムが溶解している水また

は有機溶媒に分散させてスラリーを調製し、このスラリーを以下に示す手段にて反応、沈澱、乾燥、仮焼、粉碎して粉末を得る方法である。すなわち、上記したスラリーを高速攪拌しつつ同スラリーに沈澱剤である炭酸アンモニウムまたは蔞酸を添加混合し、温度60～90℃、pH6～10の反応条件の下で反応させるとともにバリウムの化合物を沈澱させる。反応終了後沈澱物を分離して、水またはアルコールで洗浄して乾燥し、乾燥後仮焼し粉碎してBaTiO<sub>3</sub>組成の粉末を得る。仮焼温度は1,000～1,200℃の範囲でなされ、1,000℃以下では反応が十分には進まず、また1,200℃以上では粉末の粒子が粗大化する。

【0006】チタン酸バリウムの多結晶と単結晶との接合に際しては、互いの接合面をダイヤモンド砥石等により好ましくは平滑度R<sub>max</sub>=0.2μm以下に研磨して、以下に示す方法、すなわち

(1) 両結晶の研磨面を何等の処理を施すことなくそのまま接合する

(2) 結晶を構成する金属元素を含む有機酸または無機酸の塩水溶液を両研磨面に介在させ、両研磨面を接触させて低温加熱して互いに焼き付けて接合する

(3) 結晶を一部溶解するような溶液を両研磨面に介在させ、上記したように焼き付けて接合する等の接合方法を採用する。

## 【0007】

【発明の作用・効果】本発明の製造方法においては、チタン酸バリウムの多結晶を構成する微結晶粒子と種結晶である単結晶とが互いに接合する界面において固相反応を発生させ、これにより単結晶が多結晶の微結晶粒子を漸次合体して大きく成長することにより大きな単結晶が育成される。この結果、良好な特性の大きなチタン酸バリウムの単結晶が製造方法される。また、本発明の製造方法を採用すれば、チタン酸バリウムの大きくて良好な特性の単結晶が得られるとともに、白金坩堝を使用することなく通常の電気炉を使用して単結晶を製造することが可能であるため、一度に多数個の単結晶が製造できることとあいまって製造コストが低減されとともに、単結晶の育成中での不純物の混入がなくて均質の単結晶を得ることができる。また、当該製造方法においては、原料のロスが少なく、かつ単結晶の育成にさほど時間がかかることもない。

【0008】ところで、本発明の製造方法においては、前記多結晶を形成するための多結晶用粉末としてチタニア分散法により生成されたチタン酸バリウムの粉末を採用している。チタニア分散法では、大きさや形状が制御された焼結性の良好な粉末が得られる。得られた多結晶用粉末を用いて成形した多結晶を使用した場合には、ほぼ100%単結晶化させることが可能であり、かつ単結晶の焼成密度は理論密度の99%程度となる。これに対して、蔞酸塩法、粉末混合法にて生成した多結晶用粉末を採用した場合にはほぼ100%単結晶化させることができ

るが、焼結性の良好な大きさおよび形状に制御された多結晶用粉末を得ることは難しく再現性に問題があるとともに、得られた単結晶の焼成密度も96%程度である。

#### 【0009】

##### 【実施例】

##### （実施例）

チタニア分散法による多結晶用粉末の調製

TiO<sub>2</sub>:54.0g、BaCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O:165.1gを秤量し、これら両化合物を水12lに溶解する。但し、TiO<sub>2</sub>は分散するにすぎない。次に酢酸をBaCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>Oの1.5倍当量（約128g）秤量して水1.8lに溶解し、この水溶液を上記TiO<sub>2</sub>とBaCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>Oの両化合物の溶液中に攪拌しつつ滴下混合する。この場合、上記溶液をアンモニア水でpH8に調整するとともに温度を75℃に保持し反応させ、かつ反応物を沈澱させる。得られた沈澱物を分離し、水で洗浄した後に乾燥し、空气中で3時間仮焼した後に粉碎して多結晶用粉末を得る。

##### 多結晶の調製

多結晶用粉末を成形して成形物を得、これを酸素雰囲気中1280℃で6時間焼成して多結晶を得、これを大きさ5mm×5mm×5mm角に切断して多結晶の試料とする。

#### 【0010】単結晶の育成

種単結晶としてフラックス法にて調製したチタン酸バリウムの単結晶（5mm×5mm×0.3mm）を採用し、多結晶の試料と種結晶の互いの接合面をダイヤモンド砥石を用いて銅盤で平滑度Rmax=0.05μmとなるように研磨するとともに接合面に希硝酸を塗布し、これら両結晶を重ね合わせて互いに接合する。得られた接合体を電気炉中の酸素雰囲気中で1,370℃で10時間熱処理し、多結晶を単結晶化する。得られた単結晶は全て透明であってほぼ100%単結晶化しており、かつ焼成密度は99%であった。この\*

\* 結果を単結晶のその他の特性、製造上の特徴とともに表1に示す。

【0011】（比較例1）TiCl<sub>4</sub>とBaCl<sub>2</sub>をBaTiO<sub>3</sub>組成となるように秤量して水に溶解して混合水溶液とし、これに沈澱剤である酢酸水溶液を接触させて沈澱物を生成させ、この沈澱物を分離して乾燥後1,000℃で3時間仮焼し、粉碎、成形後1,280℃で焼成した。この焼成体を実施例と同様の大きさに切断して多結晶の試料とし、実施例と同様の種結晶を使用し、かつ同一条件で加熱処理して単結晶の育成を行った。得られた結晶は全て透明であって、ほぼ100%が単結晶化していた。但し、単結晶の焼成密度は96%であった。この結果を単結晶のその他の特性、製造上の特徴とともに表1に示す。

【0012】（比較例2）原料としてBaOとTiO<sub>2</sub>を使用してTSSG法による融液の引き上げによりチタン酸バリウムの単結晶の製造を行った。BaOとTiO<sub>2</sub>を35mol%と65mol%組成となるように280g秤量するとともに白金坩堝に充填して引き上げ装置にセットし、約1,470℃に加熱して溶融し均一な融液とした。その後この融液を1,400℃に降温し、白金ホルダーに取り付けられた種となるBaTiO<sub>3</sub>単結晶を溶液に接触させ、60rpmで回転しつつ0.5℃/hrで温度降下させ、かつ0.1mm/hrの速度で種結晶を引き上げた。約140時間、溶融温度である1,332℃付近で単結晶を完全に引き上げ、その後50℃/hrで冷却した。得られた単結晶は約25gで、直径35mm、長さ10mmの大きさにすぎなかった。但し、単結晶の焼成密度は99%以上であった。この結果を単結晶のその他の特性、製造上の特徴とともに表1に示す。

#### 【0013】

【表1】

単結晶の育成法	製造上の特徴	特性		
		大きさ	品質	密度%
（実施例） 固相反応法 チタニア分散法で生成 の多結晶用粉末を採用	原料ロス30% 加熱温度1,400℃以下 でよい 250コ/週・装置	5mm × 5mm × 5mm	均質	99
（比較例1） 固相反応法 酢酸塩法にて生成した 多結晶用粉末を採用	原料ロス30% 加熱温度1,400℃以下 でよい 250コ/週・装置	5mm × 5mm × 5mm	均質	96
（比較例2） TSSG法	原料ロス90% 成長速度0.1mm/h 加熱温度1,450℃以上 必要、白金坩堝必要 1コ/週・装置	径35mm × 10mm	白金不純 物混入 組成偏析	99以上

【0014】（考察）チタン酸バリウムの単結晶を製造するには、チタン酸バリウムの多結晶にチタン酸バリウムの単結晶を種結晶として接合して加熱して多結晶から※50

※固相反応により単結晶を育成する固相反応法が生産性、製造コスト等の点で優れており、工業的手段としては固相反応法を採用することが有利である。また、単結晶の

5

特性についても、単結晶の焼成密度の点で固相反応法は他の方法に比較して若干劣るが、固相反応法においても本発明のごとく多結晶用粉末としてチタニア分散法によ

6

り生成されたチタン酸バリウムの多結晶用粉末を採用した場合には、単結晶の焼成密度の点でも何等遜色のない単結晶が得られる。